

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

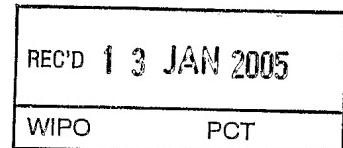
21.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年12月25日

出願番号
Application Number: 特願2003-429133
[ST. 10/C]: [JP2003-429133]



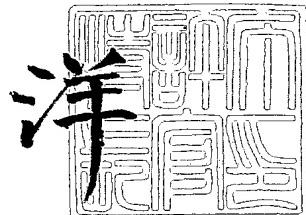
出願人
Applicant(s): 住友化学株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年11月10日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



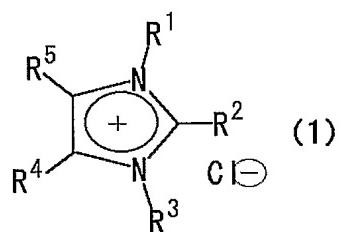
【書類名】 特許願
【整理番号】 P156564
【提出日】 平成15年12月25日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07D233/58
【発明者】
【住所又は居所】 大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社
内
【氏名】 萩谷 弘寿
【特許出願人】
【識別番号】 000002093
【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社
【代理人】
【識別番号】 100093285
【弁理士】
【氏名又は名称】 久保山 隆
【電話番号】 06-6220-3405
【選任した代理人】
【識別番号】 100113000
【弁理士】
【氏名又は名称】 中山 亨
【電話番号】 06-6220-3405
【選任した代理人】
【識別番号】 100119471
【弁理士】
【氏名又は名称】 榎本 雅之
【電話番号】 06-6220-3405
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 010238
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0212949

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

式 (1)

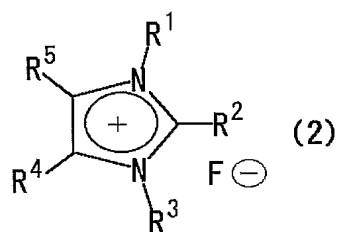
【化1】



(式中、R¹ および R³ は、それぞれ同一または相異なって、置換されていてもよいアルキル基を表わし、R²、R⁴ および R⁵ はそれぞれ同一または相異なって、水素原子または置換されていてもよいアルキル基を表わす。)

で表されるアルキル置換イミダゾリウムクロライドとフッ化銀とを作用させることを特徴とする式 (2)

【化2】



(式中、R¹、R²、R³、R⁴ および R⁵ は上記と同じ意味を表す。)

で表されるアルキル置換イミダゾリウムフルオライドの製造方法。

【請求項 2】

フッ化銀が 1 倍のフッ化銀である請求項 1 に記載の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】アルキル置換イミダゾリウムフルオライドの製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、アルキル置換イミダゾリウムフルオライドの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

アルキル置換イミダゾリウムフルオライドは、フッ素化剤や電解質原料として重要な化合物である。かかるアルキル置換イミダゾリウムフルオライドの合成方法としては、例えばアルキル置換イミダゾリウムクロライドとフッ化水素とを反応させる方法（例えば、非特許文献1参照。）あるいはアルキル置換イミダゾリウム炭酸塩とフッ化アンモニウムとを反応させる方法（例えば、特許文献1参照。）などが知られている。しかしながら、前者の方法では腐食性および毒性の高いフッ化水素を用いており、また、後者的方法は収率が低く、工業的な方法としては更なる改善が望まれていた。

【0003】

【特許文献1】特開2003-335734号公報

【非特許文献1】J. Fluorine. Chem., 99, 1 (1999)

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

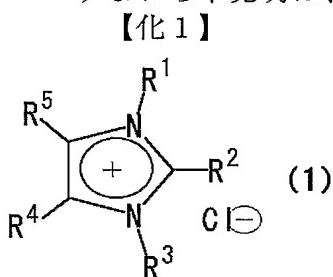
【0004】

このような状況の下、本発明者は、さらに工業的に有利なアルキル置換イミダゾリウムフルオライドの製造方法を開発すべく鋭意検討したところ、アルキル置換イミダゾリウムクロライドにフッ化銀を作用させることにより、容易に、高収率でアルキル置換イミダゾリウムフルオライドを製造できることを見出し、本発明に至った。

【課題を解決するための手段】

【0005】

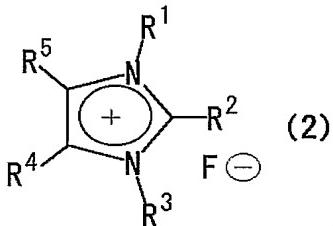
すなわち本発明は、式(1)



(式中、R¹ および R³ は、それぞれ同一または相異なって、置換されていてもよいアルキル基を表わし、R²、R⁴ および R⁵ はそれぞれ同一または相異なって、水素原子または置換されていてもよいアルキル基を表わす。)

で表されるアルキル置換イミダゾリウムクロライドとフッ化銀とを作用させることを特徴とする式(2)

【化2】



(式中、R¹、R²、R³、R⁴ および R⁵ は上記と同じ意味を表す。)

で表されるアルキル置換イミダゾリウムフルオライドの製造方法を提供するものである。

【発明の効果】**【0006】**

本発明によれば、腐食性、毒性の高いフッ化水素を用いることなく、入手性の高いアルキル置換イミダゾリウムクロライドから容易に高収率で、フッ素化剤や電解質原料等として重要なアルキル置換イミダゾリウムフルオライドを製造することができる点において、工業的に有用である。

【発明を実施するための最良の形態】**【0007】**

以下、本発明を詳細に説明する。

【0008】

式(1)で示されるアルキル置換イミダゾリウムクロライド(以下、アルキル置換イミダゾリウムクロライド(1)と略記する。)において、式中、R¹およびR³は、それぞれ同一または相異なって、置換されていてもよいアルキル基を表わし、R²、R⁴およびR⁵はそれぞれ同一または相異なって、水素原子または置換されていてもよいアルキル基を表わす。

【0009】

ここでアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、n-デシル基、シクロプロピル基、2,2-ジメチルシクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、メンチル基等の直鎖状、分枝鎖状または環状の炭素数1～20のアルキル基が挙げられる。かかるアルキル基は、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、トリフルオロメトキシ基等の炭素数1～20の置換されていてもよいアルコキシ基；例えばフェニル基、4-メチルフェニル基、4-メトキシフェニル基などの炭素数6～20の置換されていてもよいアリール基；例えばフェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、4-メトキシフェノキシ基、3-フェノキシフェノキシ基等の炭素数6～20の置換されていてもよいアリールオキシ基；例えばベンジルオキシ基、4-メチルベンジルオキシ基、4-メトキシベンジルオキシ基、3-フェノキシベンジルオキシ基等の炭素数7～20の置換されていてもよいアラルキルオキシ基；例えばフッ素原子；例えばアセチル基、エチルカルボニル基等の炭素数2～20の置換されていてもよいアルキルカルボニル基；例えばベンゾイル基、2-メチルベンゾイル基、4-メチルベンゾイル基、4-メトキシベンゾイル基等の炭素数7～20の置換されていてもよいアリールカルボニル基；例えばベンジルカルボニル基、4-メチルベンジルカルボニル基、4-メトキシベンジルカルボニル基等の炭素数8～20の置換されていてもよいアラルキルカルボニル基；例えばカルボキシ基；などで置換されていてもよく、かかる置換基で置換されたアルキル基としては、例えばフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエチル基等が挙げられる。

【0010】

かかるアルキル置換イミダゾリウムクロライド(1)としては、例えば1,3-ジメチルイミダゾリウムクロライド、1,2,3-トリメチルイミダゾリウムクロライド、1,2,3,4-テトラメチルイミダゾリウムクロライド、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムクロライド、1,2-ジメチル-3-エチルイミダゾリウムクロライド、1,3-ジエチルイミダゾリウムクロライド、1-メチル-3-(n-プロピル)イミダゾリウムクロライド、1-メチル-3-(n-ブチル)イミダゾリウムクロライド、1,2-ジメチル-3-(n-ブチル)イミダゾリウムクロライド、1-メチル-3-(n-ペンチル)イミダゾリウムクロライド、1-メチル-3-(n-ヘキシル)イミダゾリウムクロライド、1,3-ジメチル-2-エチルイミダゾリウムクロライド、1,3-ジメチル-2-(n-プロピル)イミダゾリウムクロライド、1,3-ジメチル-2-(n-ブチル)イミダゾリウムクロライド

ド、1-ドデシル-2-メチル-3-ドデシルイミダゾリウムクロライド、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウムクロライド、1-エトシキシメチル-3-メチルイミダゾリウムクロライド、1-トリフルオロメチル-3-メチルイミダゾリウムクロライドなどが挙げられる。これらは、例えば水や極性不活性溶媒等と錯体を形成しても良い。

【0011】

かかるアルキル置換イミダゾリウムクロライド(1)は、例えば置換イミダゾール化合物とアルキルクロライドとの反応(例えば、Tetrahedron, 59, 2253(2003)参照。)等の公知の方法に準じて製造することができる。

【0012】

アルキル置換イミダゾリウムクロライド(1)とフッ化銀とを作用させることにより、式(2)で示されるアルキル置換イミダゾリウムフルオライド(以下、アルキル置換イミダゾリウムフルオライド(2)と略記する。)が得られる。

【0013】

フッ化銀には1価のものと2価のものがあり、どちらも使用することができるが、好ましくは1価のフッ化銀が用いられる。また、1価のフッ化銀としてはフッ化銀(I)と亜フッ化銀の2種類が挙げられるが、コスト面から好ましくはフッ化銀(I)が用いられる。

【0014】

フッ化銀の使用量は、アルキル置換イミダゾリウムクロライド(1)に対して、通常1モル倍以上用いる。その上限は特にないが、経済的な理由から好ましくは1.0~1.1モル倍程度の範囲である。

【0015】

本反応は通常、有機溶媒もしくは水またはそれらの混合溶媒の存在下において実施するが、溶媒を用いることなく実施してもよい。

【0016】

有機溶媒としては、例えばメチルtert-ブチルエーテル、テトラヒドロラン等のエーテル溶媒；例えばアセトニトリル、プロピオニトリル等のニトリル溶媒；例えばジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド溶媒；スルホラン、ジメチルスルフォキシドなどの含イオウ溶媒；などが挙げられる。

【0017】

溶媒の使用量は特に制限されないが、容積効率等を考慮すると、アルキル置換イミダゾリウムクロライド(1)に対して、通常100重量倍以下程度である。

【0018】

反応温度があまり低いと反応が進行しにくく、また反応温度があまり高いと原料や生成物の分解等副反応が進行する恐れがあるため、実用的な反応温度は、通常-20~200°C程度の範囲である。

【0019】

反応試剤の混合順は特に制限されず、例えば反応温度条件下的アルキル置換イミダゾリウムクロライド(1)を含む溶液中にフッ化銀を添加してもよいし、その逆でもよい。また、両試剤および溶媒を同時に混合してから反応温度を調整してもよい。

【0020】

本反応は、常圧条件下で実施してもよいし、加圧条件下で実施してもよい。

【0021】

反応終了後は通常、イオン交換で生成した塩化銀が系中で沈殿するので、これをろ過またはデカンテーション等、通常の方法を用いて除去した後、得られた溶液を濃縮処理することにより、アルキル置換イミダゾリウムフルオライド(2)を取り出すことができる。取り出したアルキル置換イミダゾリウムフルオライド(2)は、例えば晶析、カラムクロマトグラフィ等の手段によりさらに精製してもよい。

【0022】

反応の終点は、例えばイオンクロマトグラフィー等の通常の分析方法により確認してもよいが、塩化銀が沈殿する場合には、その沈殿の増加が見られなくなつた時点を終点としてもよい。

【0023】

かくして得られるアルキル置換イミダゾリウムフルオライド(2)としては、例えば、1, 3-ジメチルイミダゾリウムフルオライド、1, 2, 3-トリメチルイミダゾリウムフルオライド、1, 2, 3, 4-テトラメチルイミダゾリウムフルオライド、1, 2, 3, 4, 5-ペンタメチルイミダゾリウムフルオライド、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムフルオライド、1, 2-ジメチル-3-エチルイミダゾリウムフルオライド、1, 3-ジエチルイミダゾリウムフルオライド、1-メチル-3-(n-プロピル)イミダゾリウムフルオライド、1-メチル-3-(n-ブチル)イミダゾリウムフルオライド、1, 2-ジメチル-3-(n-ブチル)イミダゾリウムフルオライド、1-メチル-3-(n-ペンチル)イミダゾリウムフルオライド、1-メチル-3-(n-ヘキシル)イミダゾリウムフルオライド、1, 3-ジメチル-2-エチルイミダゾリウムフルオライド、1, 3-ジメチル-2-(n-ブチル)イミダゾリウムフルオライド、1-ドデシル-2-メチル-3-ドデシルイミダゾリウムフルオライド、1-ドデシル-2-メチル-3-ベンジルイミダゾリウムフルオライド、1-エトキシメチル-3-メチルイミダゾリウムフルオライド、1-トリフルオロメチル-3-メチルイミダゾリウムフルオライド等が挙げられる。

【実施例】

【0024】

以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

【0025】

実施例1

3角フラスコに、1-メチル-3-(n-ブチル)イミダゾリウムクロライド2.2gと水200gを仕込み、溶解させた。別の3角フラスコに、フッ化銀(I)16.1gと水120gを仕込み、溶解させた後、2つの水溶液を25℃で混合し、同温度で30分攪拌を続けた。反応後に析出した結晶を濾過し、結晶を水洗した。得られた濾液と洗液を合一して濃縮し、無色オイル24.5gを得た。このオイルは、室温で放置すると結晶化した。元素分析の結果、得られた結晶は1-メチル-3-(n-ブチル)イミダゾリウムフルオライドの2水和物と同定された。収率：100%。

【0026】

元素分析値： C:49.5, H:9.9, N:14.5, F:9.2

計算値： C:49.5, H:9.9, N:14.4, F:9.8

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, DMSO-d₆, TMS基準) : 0.90 (t, 3H)、1.25 (m, 2H)、1.72 (m, 2H)、3.88 (s, 3H)、4.19 (t, 2H)、7.79 (d, 2H)、10.1 (bs, 1H)

【0027】

実施例2

3角フラスコに、1-メチル-3-エチルイミダゾリウムクロライド5.2gと水50gを仕込み、溶解させた。別の3角フラスコにフッ化銀(I)4.54gと水50gを仕込み、溶解させた後、2つの水溶液を25℃で混合し、同温度で30分攪拌を続けた。反応後に析出した結晶を濾過し、結晶を水洗した。得られた濾液と洗液を合一して濃縮し、無色オイル6.4gを得た。元素分析の結果、得られたオイルは1-メチル-3-エチルイミダゾリウムフルオライドの3水和物と同定された。収率：98%。

【0028】

元素分析値： C:39.5, H:9.5, N:15.5, F:11.1

計算値： C:39.1, H:9.3, N:15.2, F:10.3

$^1\text{H-NMR}$ (δ ppm, DMSO-d₆, TMS基準) : 1.41 (t, 3H)、3.

8.4 (s, 3H)、4.18 (q, 2H)、7.80 (d, 2H)、10.3 (bs, 1H)

【0029】

参考例（アルキル置換イミダゾリウムフルオライド（2）のフッ素化剤としての使用）

還流冷却管を付した50mLフラスコに、1-メチル-3-(n-ブチル)イミダゾリウムフルオライド・2水和物500mgとパラトルエンスルホン酸n-オクチル284mgを仕込み、150℃で3時間攪拌した。室温まで冷却後、酢酸エチル5gを加えて攪拌・静置すると2層に分離した。その上層をガスクロマトグラフィー（内部標準法）にて分析したところ、主生成物は1-フルオロオクタンであった。収率：98%。1-クロロオクタンは検出されなかった。

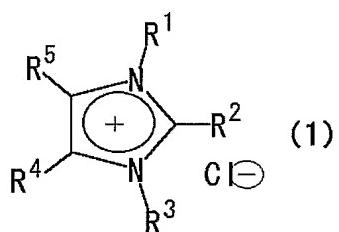
【書類名】要約書

【要約】

【課題】アルキル置換イミダゾリウムフルオライドの工業的に有利な製造方法を提供すること。

【解決手段】式(1)

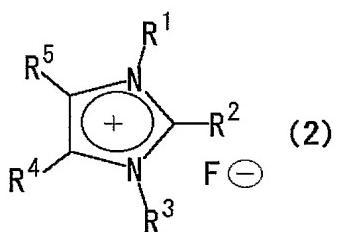
【化1】



(式中、R¹およびR³は、それぞれ同一または相異なって、置換されていてもよいアルキル基を表わし、R²、R⁴およびR⁵はそれぞれ同一または相異なって、水素原子または置換されていてもよいアルキル基を表わす。)

で表されるアルキル置換イミダゾリウムクロライドとフッ化銀とを作用させることを特徴とする式(2)

【化2】



(式中、R¹、R²、R³、R⁴およびR⁵は上記と同じ意味を表す。)

で表されるアルキル置換イミダゾリウムフルオライドの製造方法。

【選択図】なし

特願 2003-429133

出願人履歴情報

識別番号 [000002093]

1. 変更年月日 1990年 8月 28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
氏 名 住友化学工業株式会社

2. 変更年月日 2004年 10月 1日

[変更理由] 名称変更

住 所 住所変更
東京都中央区新川二丁目27番1号
氏 名 住友化学株式会社